

3

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTCHRIFT

(19) DD (11) 235 878 A1

4(51) C 08 G 65/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 274 754 8	(22)	02.04.85	(44)	21.05.86
(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide 1, DD				
(72)	Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem.; Richter, Günter, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole, die hauptsächlich für den Einsatz in Polyurethanschäumen geeignet sind. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole mit gezielten Eigenschaften wie optimaler Viskosität und Reaktivität auf der Basis aliphatischer Amine zu entwickeln. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als aliphatische Amine Tetramine, die Beimengungen mit einem Gehalt von 0,2 % bis 5 % tertiär gebundenem Stickstoff enthalten, verwendet werden, die in der 1. Reaktionsphase einzeln oder im Gemisch mit weiteren Tri-, Tetra- oder Pentaminen sowie anderen bekannten Reaktionspartnern und mit einer Alkylenoxid-Teil- oder Gesamtmenge bis zur Einstellung eines optimalen Verhältnisses von primär und sekundär zu tertiär gebundenen Aminogruppen von 0,1 % N bis 1,5 % N zu 2 % bis 10 % N bzw. eines Verhältnisses von nicht umgesetzten zu umgesetzten Aminen mit einem N-Gehalt von 0,3 % bis 2,5 % zu 1,0 % bis 8,0 % umgesetzt werden und anschließend ggf. eine weitere Modifizierung mit der Alkylenoxidrestmenge und eine übliche Reinigung erfolgt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

BEST AVAILABLE COPY

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 235 878 A1

4(51) C 08 G 65/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 G / 274 754 8	(22)	02.04.85	(44)	21.05.86
(71)	VEB Synthesewerk Schwarzheide – Kombinat SYS, 7817 Schwarzheide 1, DD				
(72)	Güttes, Bernd, Dipl.-Chem.; Winkler, Jürgen, Dipl.-Chem.; Richter, Günter, Dipl.-Chem.; Marquardt, Renate, Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole, die hauptsächlich für den Einsatz in Polyurethanschäumen geeignet sind. Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole mit gezielten Eigenschaften wie optimaler Viskosität und Reaktivität auf der Basis aliphatischer Amine zu entwickeln. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß als aliphatische Amine Tetramine, die Beimengungen mit einem Gehalt von 0,2 % bis 5 % tertiär gebundenem Stickstoff enthalten, verwendet werden, die in der 1. Reaktionsphase einzeln oder im Gemisch mit weiteren Tri-, Tetra- oder Pentaminen sowie anderen bekannten Reaktionspartnern und mit einer Alkylenoxid-Teil- oder Gesamtmenge bis zur Einstellung eines optimalen Verhältnisses von primär und sekundär zu tertiär gebundenen Aminogruppen von 0,1 % N bis 1,5 % N zu 2 % bis 10 % N bzw. eines Verhältnisses von nicht umgesetzten zu umgesetzten Aminen mit einem N-Gehalt von 0,3 % bis 2,5 % zu 1,0 % bis 8,0 % umgesetzt werden und anschließend ggf. eine weitere Modifizierung mit der Alkylenoxidrestmenge und eine übliche Reinigung erfolgt.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Zur PS Nr. ....235878.....  
ist eine Zweitschrift erschienen.  
(Patent aufrechterhalten nach § 12 Abs. 3 ErstrG)

BEST AVAILABLE COPY

**Erfindungsanspruch:**

Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole durch basisch katalysierte Umsetzung von aliphatischen Aminen, ggf. im Beisein von OH- oder NH- bzw.  $\text{NH}_2$ -funktionellen Koinitiatoren mit niederen Alkylenoxiden, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatische Amine Tetramine, die Beimengungen mit einem Gehalt von 0,2% bis 5% tertiär gebundenem Stickstoff enthalten, verwendet werden, die in der 1. Reaktionsphase einzeln oder im Gemisch mit weiteren Tri-, Tetra- oder Pentaminen sowie anderen bekannten Reaktionspartnern und mit einer Alkylenoxid-Teil- oder Gesamtmenge bis zur Einstellung eines optimalen Verhältnisses von primär und sekundär zu tertiär gebundenen Aminogruppen von 0,1% N bis 1,5% N zu 2% bis 10% N bzw. eines Verhältnisses von nicht umgesetzten zu umgesetzten Aminen mit einem N-Gehalt von 0,3% bis 2,5% zu 1,0% bis 0,8% umgesetzt werden und anschließend ggf. eine weitere Modifizierung mit der Alkylenoxidrestmenge und eine übliche Reinigung erfolgt.

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole, die hauptsächlich für den Einsatz in Polyurethanschäumen geeignet sind.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Die Herstellung von Polyetheralkoholen durch Umsetzung von Alkylenoxiden und hierbei insbesondere der beiden niederen Alkylenoxide mit sich selbst oder durch Anlagerung der Oxide an Startsubstanzen mit aktiven Wasserstoffatomen ist seit langem bekannt und in vielen Varianten beschrieben. Dabei werden neben der Menge und Einbauart der Alkylenoxide insbesondere die Startsubstanzen variiert. Neben den Standardpolyetheralkoholen auf Basis OH-funktioneller Starter werden für viele Anwendungsgebiete, insbesondere zur Herstellung von Hart- und Weichschaumstoffen Amine oder Aminoalkohole mit  $\text{NH}_2$ - bzw. im Gemisch mit OH-Gruppen eingesetzt. Dafür werden sowohl aromatische als auch aliphatische Amine wie  $\text{NH}_3$  und sich daraus ableitende Derivate wie Ethanol- bzw. Propanolamine oder Methylamin, Ethylendiamin, Diethylentriamin und höhere Homologe bzw. andere Mono-, Di-, Tri-, Tetra- oder Pentamine bzw. Piperazine und Derivate oder andere ringförmige Amine eingesetzt. Alle diese Stoffe besitzen teils autokatalytische Eigenschaften und werden sowohl einstufig mit Zusatz basischer Katalysatoren oder auch zwei- und mehrstufig bei mehrfacher Katalysatorzugabe mit Alkylenoxiden umgesetzt. Zur Beeinflussung der Umsetzung höhermolekularer Amine, die oft hochviskos oder fest sind, und der End Eigenschaften werden die Amine im Gemisch mit Koinitiatoren oder auch in speziellen, oftmals bei der Synthese der Amine oder deren destillativer Trennung anfallenden Gemischen als Startgemisch mit Alkylenoxiden umgesetzt. Die Umsetzung der Alkylenoxide erfolgt bei den üblichen Bedingungen der anionischen Polymerisation wie Temperaturen von 40°C bis 120°C und Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa. Dazu wird das Startamin bzw. das Startgemisch vorgelegt und das Alkylenoxid kontinuierlich eindosiert. Nachteile der bekannten Verfahren bestehen u. a. darin, daß die Anteile verbleibender primärer und sekundärer bzw. der Anteil tertiärer Aminogruppen keinerlei Steuerungs- und Fixierungsmöglichkeit unterliegen und damit oft bei gleichem Ansatz von Startsubstanz und Alkylenoxid sehr unterschiedliche Polyetheralkohole entstehen.

**Ziel der Erfindung**

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisches Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole auf Basis aliphatischer Amine und Alkylenoxid zu entwickeln.

**Darlegung des Wesens der Erfindung**

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung autokatalytisch wirkender Polyetheralkohole mit gezielten Eigenschaften wie optimaler Viskosität und Reaktivität zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß als aliphatische Amine Tetramine, die Beimengungen mit einem Gehalt von 0,2% bis 5% tertiär gebundenem Stickstoff enthalten, verwendet werden und in der 1. Reaktionsphase einzeln oder im Gemisch mit weiteren Tri-, Tetra oder Pentaminen sowie anderen bekannten Reaktionspartnern und mit einer Alkylenoxidteil- oder Gesamtmenge bis zur insbesondere durch die aminischen Beimengungen mit tertiär gebundenem Stickstoff beeinflussten Einstellung eines optimalen Verhältnisses von primär und sekundär zu tertiär gebundenen Aminogruppen von 0,1% bis 1,5% N zu 2,0% bis 10,0% N bzw. einem Verhältnis von nicht umgesetzten zu umgesetzten Aminen mit einem N-Gehalt von 0,3% bis 2,5% bis 10,0% umgesetzt werden und anschließend das Reaktionsgemisch ggf. weiter modifiziert, mit der Restmenge von Alkylenoxid umgesetzt und üblicherweise gereinigt wird. Die eingesetzten Tetramine werden im Beisein anderer funktioneller Koinitiatoren, Verdünnungsmittel bzw. basischen Katalysatoren in der ersten Reaktionsphase umgesetzt. Die Reaktion der Startmischung mit den Alkylenoxiden wird sowohl in der ersten Phase als auch nach der Modifizierung des Reaktionsgemisches nach den üblichen Bedingungen der anionischen Polymerisation bei Temperaturen von 60°C bis 130°C, Drücken von 0,1 MPa bis 1,0 MPa und ggf. unter Verwendung von basischen Katalysatoren, insbesondere von Alkalihydroxiden, wie KOH, durchgeführt. Als funktionelle Koinitiatoren bzw. Verdünnungsmittel werden dünnflüssige Diamine, mehrfunktionelle Aminoalkohole oder zwei- bzw. höherfunktionelle Alkohole, Zuckeralkohole bzw. Saccharide je nach der gewünschten Wirkung einer Viskositäts- bzw. Funktionalitätsbeeinflussung eingesetzt und in ihrem Mengenverhältnis entsprechend dem gewünschten Wirkungsgrad variiert.

Nach der durch die selektiv katalytisch wirkenden aminischen Beimengungen mit tertiär gebundenem Stickstoff beeinflussten Einstellung des Verhältnisses von primär, sekundär und tertiär gebundenen Aminogruppen im Reaktionsgemisch werden zur Modifizierung ggf. erstmalig oder weitere Koinitiatoren und/oder Katalysatoren zugesetzt bzw. nicht umgesetzte Verdünnungsmittel bzw. Koinitiatoren aus der ersten Reaktionsphase abdestilliert und danach Reaktionsprodukt mit weiterem Alkylenoxid umgesetzt.

Als Alkylenoxide werden insbesondere Propylen- und/oder Ethylenoxid einzeln nacheinander oder als statistisches Gemisch eingesetzt. Nach Abschluß der Alkylenoxid-Dosierung wird zur Stabilisierung des Alkylenoxid-Druckes bei Temperaturen von 100°C bis 110°C der Rohpolyetheralkohol einer Nachreaktionsphase unterworfen und abschließend wie üblich entsprechend dem zugesetzten Katalysator durch Behandlung mit Säure, Vakuumdestillation und Filtration gereinigt. Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß durch den Einsatz der Tetramine mit einem Gehalt an aminischen Beimengungen mit 2% bis 5% tertiär gebundenem Stickstoff eine selektive katalytische Wirkung auf die laufende Alkylenoxid-Anlagerung an die aktiven H-Atome der verschiedenen Aminogruppen ausgeübt wird und dadurch die Herstellung spezieller Polyetheralkohole möglich wird. Je nach Verwendungszweck der Polyetheralkohole und der Notwendigkeit einer katalysierenden Wirkung dieser Polyetheralkohole in den Polyurethan-Hartschaumsystemen können die verschiedenartigen Aminogruppen im erfindungsgemäßen Startgemisch selektiv unterschiedlich aktiviert und polyaddiert werden, so daß das gewollte Verhältnis von umgesetzten und nichtumgesetzten Aminogruppen eingestellt werden kann. Damit ist es erstmalig möglich, autokatalytisch wirkende Polyetheralkohole herzustellen. Als dazu notwendige selektiv katalytische Substanzen wirken überraschenderweise die Beimengungen in den Tetraminen. Die Erfindung soll nachstehend an 6 Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1

In einen 10-l-Autoklaven mit Heizung, Temperatur- und Druckmessung, einem Produktkreislauf und einer Alkylenoxid-Dosierung werden nacheinander 1000g Triethylentetramin mit einem Gehalt an tertiärem Amin von 1,1% N und 35g wäßrige Kalilauge gefüllt, mit Inertgas gespült und auf eine Temperatur von 110°C erwärmt. Anschließend werden kontinuierlich 7000ml Propylenoxid eindosiert, mit dem Triethylentetramin intensiv vermischt und bei Temperaturen von 110°C bis 120°C nacheinander bis zur Erreichung eines optimalen Verhältnisses von primär und sekundär zu tertiär gebundenen Aminogruppen von 0,6% zu 8% N und einem N-Gehalt der nicht umgesetzten Amine von 1,6% N und einem N-Gehalt der umgesetzten Amine von 7,5%, einer Hydroxylzahl von 480mg KOH/g und einer Viskosität von 10910m Pas umgesetzt. Anschließend wird zur Stabilisierung des PO eine Nachreaktion angeschlossen und der Rohpolyether üblicherweise durch Neutralisation, Destillation und Filtration vom Katalysator gereinigt.

#### Ausführungsbeispiel 2

In einen 10-l-Autoklaven werden 700g Triethylentetramin mit einem Beimengungsgehalt mit 4,5% tertiär gebundenem Stickstoff und 35g wäßrige Kalilauge gefüllt, mit Inertgas gespült und auf eine Temperatur von 115°C erwärmt. Anschließend werden kontinuierlich 7500ml Propylenoxid eindosiert, mit dem Triethylentetramin vermischt und bei Temperaturen von 115°C bis 120°C unter Druckanstieg bis 0,6MPa umgesetzt. Anschließend wird zur Stabilisierung des PO eine Nachreaktion angeschlossen und der Rohpolyether üblicherweise durch Neutralisation, Destillation und Filtration vom Katalysator gereinigt.

#### Ausführungsbeispiel 3

In einen 1-l-Autoklaven mit Rührer, Heizung, Temperatur- und Druckmessung und einer Alkylenoxid-Dosiervorrichtung werden 100g Triethylentetramin mit einem Beimengungsgehalt von 3% tertiär gebundenem N, 50g eines Vorpolymerisats auf Basis H<sub>2</sub>O und Propylenoxid und 5g wäßrige Kalilauge gefüllt, mit Inertgas gespült und das Startgemisch auf eine Temperatur von 110°C erwärmt. Anschließend werden kontinuierlich 800ml Propylenoxid eindosiert und zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung entsteht ein Polyetheralkohol mit einem Verhältnis von primären und sekundären zu tertiären Aminen von 1,2% N zu 6% N, einer Hydroxylzahl von 440mg KOH/g und einer Viskosität von 1500mPas.

#### Ausführungsbeispiel 4

In einen 1-l-Autoklaven werden 100g Triethylentetramin mit einem Beimengungsgehalt mit 0,3% tertiär gebundenem N, 40g Anilin und 2g wäßrige Kalilauge gefüllt, mit Inertgas gespült und das Startgemisch auf eine Temperatur von 105°C erwärmt. Anschließend werden 800ml Propylenoxid eindosiert, durch intensives Rühren vermischt und zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung entsteht ein Polyetheralkohol mit einem Gehalt an umgesetzten Aminen von 7% N, einer Hydroxylzahl von 450mg KOH/g und einer Viskosität von 2500mPas.

#### Ausführungsbeispiel 5

In einen 1-l-Autoklaven werden 100g Triethylentetramin mit einem Beimengungsanteil mit 1,2% tertiär gebundenem N, 50g Glycerol und 2g feste KOH gefüllt, mit Inertgas gespült und das Startgemisch auf eine Temperatur von 115°C erwärmt. Danach werden 800ml Propylenoxid eindosiert und durch intensives Rühren zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung vom Katalysator entsteht ein Polyetheralkohol mit einem Gehalt an nicht umgesetztem Amin von 1%, einem Gehalt an umgesetztem Amin von 5%, einer Hydroxylzahl von 430mg KOH/g und einer Viskosität von 3500mPas.

#### **Ausführungsbeispiel 6**

In einen 1-l-Autoklaven werden 100 g Triethylen-Tetramin mit einem Beimengungsanteil mit 0,8% tertiär gebundenem N, 20 g Triisopropanolamin und 4 g wäßrige KOH gefüllt, mit Inertgas gespült und das Startgemisch auf 110°C erwärmt. Anschließend werden 600 ml Propylenoxid eindosiert, intensiv vermischt, zur Umsetzung gebracht und dabei ein optimales Verhältnis von primär und sekundär zu tertiär gebundenen Aminogruppen von 1,2% N:8,4% N und das Verhältnis von nicht umgesetzten Aminen:umgesetzten Aminen mit N-Gehalten von 2,4%:8,2% eingestellt. Anschließend werden 20 g Triisopropanolamin zugesetzt und weitere 200 ml Propylenoxid eindosiert und bei Temperaturen von 110°C zur Umsetzung gebracht. Nach einer Nachreaktion und der üblichen Reinigung entsteht ein Polyetheralkohol mit folgenden Kennzahlen:  
Hydroxylzahl = 500 mg KOH/g  
Viskosität = 1 200 mPas